



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Felicia MASSETTI, et al.

GAU: 3653

SERIAL NO: 10/736,743

EXAMINER:

FILED: December 17, 2003

FOR: METHOD FOR THE REMOVAL AND RECOVERY OF THE OILY COMPONENT FROM DRILL CUTTINGS WITH LIQUID CO₂

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

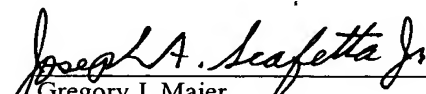
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
ITALY	MI2002A 002708	December 20, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Gregory J. Maier

Registration No. 25,599

Joseph A. Scafetta, Jr.
Registration No. 26, 803

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)



10/736,743

Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **MI2002 A 002708**

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati nella domanda di Invenzione Industriale, e che
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*



Roma, li

- 9 DIC. 2003

IL DIRIGENTE
Paola Giuliano
Dr.ssa Paola Giuliano

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENI S.p.A.
Residenza ROMA codice 00905824006
2) Denominazione ENITECNOLOGIE S.p.A.
Residenza SAN DONATO MILANESE - MI codice 07562850151

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome CAVALIERE GIAMBATTISTA E ALTRI cod. fiscale 07562850151
denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SPA-BREVETTI E LICENZE
via F. MARITANO n. 26 città SAN DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sc) C09K gruppo/sottogruppo _____/_____/_____

METODO PER LA RIMOZIONE ED IL RECUPERO DELLA COMPONENTE OLEOSA DA
DETRITI DI PERFORAZIONE CON CO₂ LIQUIDO

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA ____/____/____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) MASSETTI FELICIA 3) TOMACIELLO RAFFAELE
2) NARDELLA ALESSANDRO 4) GUARNERI ALBERTO

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) NESSUNA _____/_____/_____
2) _____/_____/_____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 13 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) 2 PROV n. tav. 01 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) 2 RIS XXXXXXXXXX lettera o incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 4) 1 RIS designazione inventore
Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

8) attestati di versamento, totale Euro 188,51. (CENTOTTANTOTTO/51).

obbligatorio

COMPILATO IL 18/12/2002FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIO ING.CONTINUA SI/NO NOGIAMBATTISTA CAVALIEREDEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANOcodice 115

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 002708

Reg. A.

L'anno DUEMILADUE

giorno _____

del mese di DICEMBRE

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di _____

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 002708

REG. A

DATA DI DEPOSITO 20/12/2002NUMERO BREVETTO DATA DI RILASCIO / /

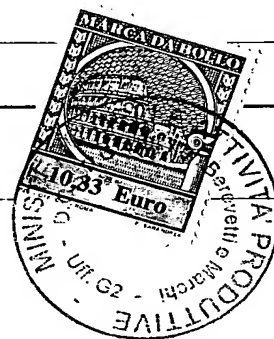
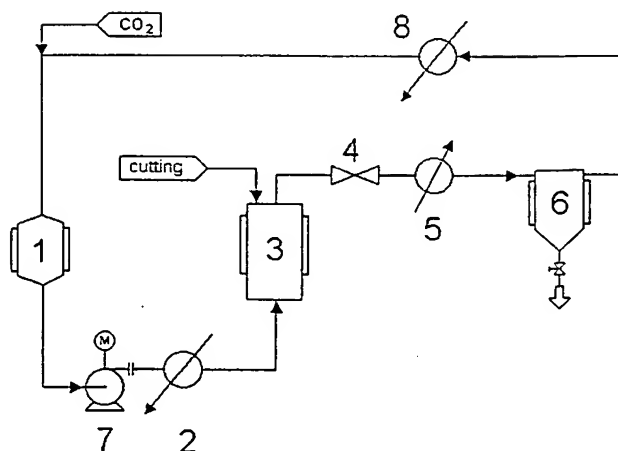
D. TITOLO

METODO PER LA RIMOZIONE ED IL RECUPERO DELLA COMPONENTE OLEOSA DA DETRITI
DI PERFORAZIONE CON CO₂ LIQUIDO

L. RIASSUNTO

Metodo per la rimozione ed il recupero della componente oleosa da detriti provenienti dalla perforazione di pozzi petroliferi mediante trattamento dei detriti con un solvente comprimibile allo stato liquido ad un valore di pressione compreso fra 45 e 80 bar ed una temperatura corrispondente al valore di saturazione.

M. DISEGNO



Titolo: "Metodo per la rimozione ed il recupero della componente oleosa da detriti di perforazione con CO₂ liquido"

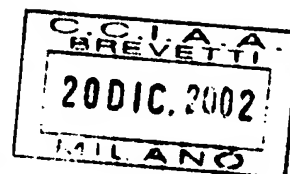
A nome: ENI S.p.A., con sede a Roma, piazzale E. Mattei 1
ed EniTecnologie S.p.A, con sede in San Donato Milanese,
via Maritano 26

MI 2002A 002708

431

La presente invenzione riguarda un metodo per il trattamento dei detriti oleosi di perforazione petrolifera.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un metodo per la rimozione ed il recupero della componente oleosa da detriti di perforazione che permette di ottenere anche la contemporanea declassificazione del detrito da rifiuto pericoloso.



Con il termine "detriti di perforazione", come utilizzato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, si intende indicare il materiale frantumato prodotto durante la perforazione miscelato ai fanghi di perforazione. Si tratta quindi di un fluido con una reologia tipica di sospensioni acquose ad alto contenuto di solidi come le melme o le fanghiglie.

Come è noto la funzione dei fanghi di perforazione è quella di consolidare le pareti del foro di un pozzo petrolifero, proteggere le parti metalliche dalla corrosione, raffreddare e lubrificare lo scalpello durante

la perforazione. Il fango, che può essere a base acquosa od a base oleosa, fornisce inoltre la pressione per mantenere integra la formazione geologica ed assolve alla funzione di trasporto in superficie dei detriti prodotti nello scavo dall'azione dello scalpello. Il fango oleoso è costituito, ad esempio, da olio minerale, barite, bentonite e da altri additivi quali emulsionanti e polimeri.

431

In passato i detriti di perforazione, soprattutto se provenienti da piattaforme marine venivano scaricati in mare dando luogo ad un inaccettabile livello di impatto ambientale. Grossi problemi esistono anche per la dispersione in ambiente terrestre.

Vari sono i metodi utilizzati per la rimozione del fango oleoso dai detriti: tra questi i sistemi di lavaggio con detergenti, i sistemi termici e quelli di distillazione. I maggiori svantaggi di questi metodi sono legati rispettivamente alla scarsa efficienza, scarsa sicurezza soprattutto in offshore, alti costi e complessità di costruzione degli impianti.

L'utilizzo di un solvente comprimibile per il recupero di olio da detriti di perforazione, con accettabili livelli di concentrazione residua nel solido, è stato proposto con riferimento al processo "supercritico" ossia portando il fluido al di sopra delle sue condizioni critiche durante il trattamento del detrito.

L'applicazione, descritta in S. Saintpère e altri (2000), "Supercritical CO₂ extraction applied to oily drilling cuttings", SPE 63126, SPE International, facente uso di anidride carbonica (CO₂), risulta poco competitiva da un punto di vista economico.

E' stato, inoltre, verificato che il processo di trattamento condotto con CO₂ in condizioni supercritiche è fortemente condizionato dalle caratteristiche chimico-fisiche del detrito che compromettono l'efficacia della rimozione, in termini di recupero di olio e di concentrazione residua nel solido.

La Richiedente ha ora trovato che la parte oleosa dei detriti provenienti dalla perforazione di pozzi petroliferi può essere rimossa con un metodo di estrazione che utilizza come solvente CO₂ allo stato liquido, ottenendo un olio con le medesime caratteristiche del prodotto di formulazione del fango e che, addizionato degli opportuni additivi, può essere riutilizzato in altre perforazioni mentre la parte solida (i detriti) può essere reimpressa nell'ambiente o inviata ad una discarica convenzionale.

Rispetto al CO₂ portato alle condizioni cosiddette "supercritiche", ossia oltre il punto critico, l'uso del CO₂ in fase liquida presenta, inoltre, anche i seguenti vantaggi:

- minore disidratazione della fase solida e quindi minore

g/38

produzione di acqua da inviare a trattamento;

- diminuzione dei costi di impianto, da attribuire alle limitate pressioni di esercizio, in termini di apparecchiature e piping.

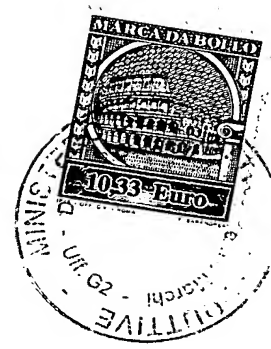
In aggiunta, la frazione oleosa rimossa con l'impiego del fluido comprimibile è completamente recuperata alla fine del processo senza essere contaminata da solventi di lavorazione e può essere utilizzata nuovamente per lavorazioni successive, a meno di processi di raffinazione e/o aggiunta di opportuni additivi.

L'impiego come solvente di un fluido compatibile con le problematiche legate all'inquinamento, come il CO₂, si allinea con la crescente esigenza di salvaguardia ambientale, sia per il carattere non pericoloso del fluido, sia per la assoluta mancanza di reflui contaminanti derivanti dal processo.

In accordo con quanto sopra, scopo della presente invenzione è un metodo per la decontaminazione dei detriti oleosi, provenienti dalla perforazione di pozzi petroliferi, e il contemporaneo recupero della componente oleosa, comprendente gli stadi di:

- a) trattamento di detti detriti con CO₂ allo stato liquido ad un valore di pressione compreso fra 45 e 80 bar ed una temperatura corrispondente al valore di saturazione; l'operazione avviene alimentando in

g/h



continuo il solvente in fase liquida al recipiente contenente i detriti, in rapporto da 2 a 20 volte in peso rispetto ai detriti;

- b) separazione della fase liquida (soluzione) dalla fase solida; la fase solida rimane confinata all'interno del recipiente di trattamento;
- c) espansione della soluzione uscente dallo stadio (b), separazione della fase oleosa e riciclo del CO₂ in fase vapore; la fase oleosa è scaricata e recuperata dal recipiente di espansione;
- d) compressione e raffreddamento del vapore di CO₂ e suo riciclo allo stadio (a), previo eventuale sottoraffreddamento.

Più in particolare, la presente invenzione viene illustrata nelle rivendicazioni allegate.

Il metodo secondo la presente invenzione presenta notevoli vantaggi sia economici che ambientali. Infatti, i detriti di perforazione definiti dall'attuale normativa come rifiuti pericolosi, hanno caratteristiche tali da essere, dopo trattamento, compatibili con l'ambiente mentre la parte oleosa rimossa può essere riutilizzata quale fango di perforazione, con l'aggiunta di eventuali additivi.

Il solvente utilizzato è inerte alle condizioni di processo e alle condizioni ambientali. Il processo opera a ciclo chiuso, a completo riciclo del CO₂.

Il metodo oggetto della presente invenzione implica l'utilizzo di macchine di piccole dimensioni e con la possibilità pertanto di un utilizzo anche per applicazioni off-shore. Dal punto di vista economico, inoltre, il presente metodo appare di notevole interesse rispetto a processi ad esso alternativi ed utilizzati on-shore.

Si riporta nel seguito, a scopo puramente illustrativo, un esempio applicativo riferito alla rimozione della frazione oleosa da un detrito convenzionale.

ESEMPIO

Una tipica attuazione del metodo oggetto della presente invenzione è schematizzata nello schema a blocchi illustrato nella figura allegata.

Il detrito da trattare è caricato all'interno dell'estrattore (3), secondo tecnica nota.

L'estrattore è dotato di setti filtranti a monte e a valle, generalmente in acciaio poroso, per il contenimento del detrito.

Dopo chiusura, l'estrattore è pressurizzato con il CO₂ in fase vapore, prelevato dal serbatoio di accumulo (1). La pressurizzazione può avvenire dall'ingresso posto al fondo del recipiente o da quello posto in testa, generalmente dal basso.

Raggiunto un valore di pressione prossimo al valore

della pressione del serbatoio di accumulo, l'alimentazione del vapore è interrotta e l'estrattore è alimentato con il CO₂ in fase liquida, sempre dal serbatoio di accumulo. Il completo riempimento dell'estrattore è operato agendo sulla pompa volumetrica posta a monte dell'estrattore, aspirando il CO₂ liquido dal serbatoio di accumulo.

gph

Il CO₂ liquido diffonde intimamente nel detrito, dissolvendo la frazione oleosa.

L'intero impianto è pressurizzato, seguendo una procedura analoga, in tutte le sue parti. La fase di rimozione inizia alimentando in continuo il CO₂ liquido all'estrattore utilizzando il sistema di pompaggio, con l'estrattore posto in linea rispetto al flusso solvente.

La soluzione liquida uscente dall'estrattore, composta dal CO₂ solvente e dalla frazione oleosa dissolta, fluisce attraverso la valvola di laminazione (4) subendo una decompressione ad un valore inferiore di pressione. La frazione oleosa è così allontanata in continuo dal detrito.

La miscela liquido - vapore che si forma in seguito alla laminazione è inviata ad uno scambiatore di calore (5) che assolve alla funzione di portare in fase vapore il CO₂ solvente costituente la miscela, mentre la frazione oleosa si segrega dalla corrente come fase liquida.

La miscela CO₂ vapore - fase oleosa liquida è fatta fluire attraverso il separatore ad effetto ciclonico (6), o

una serie di più separatori ad effetto gravimetrico e ciclonico, per ottenere la completa separazione della frazione oleosa liquida dalla corrente di vapore di CO₂.

Un filtro di abbattimento ulteriore può completare la configurazione della sezione di separazione.

La frazione oleosa liquida si raccoglie al fondo del separatore, o dei separatori, da cui è prelevata per sfiato intermittente attraverso la valvola posta al fondo di ogni separatore.

Il CO₂ in fase aeriforme vapore - gas in uscita dalla sezione di separazione è raffreddato e condensato (8), e recuperato al serbatoio di accumulo (1), da dove dopo sottoraffreddamento (2) è impiegato per riprendere il ciclo di estrazione.

Con riferimento al ciclo di rimozione, la movimentazione del solvente avviene per mezzo di una pompa volumetrica (7) che aspira il liquido uscente dal serbatoio di accumulo (1) e lo comprime al valore di pressione del serbatoio di accumulo.

La fase di rimozione è protratta sino a raggiungere il parametro di recupero richiesto, inteso come percentuale di frazione oleosa rimossa rispetto al suo contenuto iniziale nel detrito (rimozione percentuale), oppure come percentuale di frazione oleosa rimossa riferita alla quantità di detrito grezzo trattata (resa percentuale).

421



Il parametro temporale del processo di rimozione è dato dal rapporto tra la quantità di CO₂ impiegato rispetto all'unità di peso di detrito trattato. Questo rapporto ponderale è dipendente dai parametri di processo e dalla tipologia di detrito trattato, ed è compreso tra 4 e 30, generalmente 10.

Interrotta la fase di rimozione con arresto del flusso continuo di CO₂, l'estrattore è isolato e si procede a recuperare l'anidride carbonica in esso contenuto utilizzando un compressore ausiliario, necessario in questa fase per comprimere il vapore alla pressione del serbatoio di accumulo.

Alla fine della fase di recupero del CO₂, si passa alla fase finale di depressurizzazione all'atmosfera e quindi al recupero del detrito trattato, seguendo modalità note. I dati riferiti ad una prova condotta secondo le modalità sopra descritte sono così riportate:

fluido solvente	anidride carbonica (CO ₂)
tipologia del detrito	Convenzionale
contenuto iniziale di olio	9.5 %
pressione di estrazione	68 bar
temperatura di estrazione	20 °C
rapporto tra CO ₂ riferita al detrito	9 kg/kg
contenuto finale di olio	1.0 %
grado di rimozione dell'olio	> 90 %

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la decontaminazione dei detriti oleosi, provenienti dalla perforazione di pozzi petroliferi, ed il contemporaneo recupero della componente oleosa, comprendente gli stadi di:
 - a. miscelazione di detti detriti con CO₂ allo stato liquido ad un valore di pressione compreso fra 45 e 80 bar ed una temperatura corrispondente al valore di saturazione, con dissoluzione della frazione oleosa del detrito;
 - b. rimozione della fase liquida (soluzione) dalla fase solida (detrito);
 - c. espansione e riscaldamento della soluzione uscente dallo stadio (b), con il recupero della frazione oleosa, scaricata, e del CO₂ in fase vapore;
 - d. raffreddamento e condensazione del CO₂ di processo e suo riciclo allo stadio (a), previo eventuale sottoraffreddamento.
2. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui la miscelazione dei detriti avviene ad una pressione compresa tra 45 e 70 bar, mentre la separazione della frazione oleosa avviene ad una pressione compresa tra 30 e 60 bar.
3. Metodo secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui lo

stadio di miscelazione dei detriti e lo stadio di separazione della frazione oleosa avvengono ad una temperatura prossima al valore di saturazione della fase liquida.

4. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui il grado di sottoraffreddamento del CO₂ liquido è compreso tra 0 e 5°C.
5. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui il CO₂ liquido è alimentato al recipiente di estrazione in rapporto da 2 a 20 volte in peso rispetto ai detriti.
6. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 5, in cui la movimentazione del CO₂ liquido è condotta impiegando una pompa volumetrica posta tra serbatoio di accumulo ed estrattore.
7. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui la fase oleosa estratta è separata mediante l'impiego di uno o più separatori in linea.
8. Metodo secondo la rivendicazione 7, in cui la sezione di separazione si compone di un solo separatore ad effetto ciclonico.
9. Metodo secondo la rivendicazione 7, in cui la sezione di separazione si compone di due separatori, il primo ad impatto inerziale, il secondo ad effetto ciclonico.
10. Metodo secondo le rivendicazioni 7-9, in cui a valle

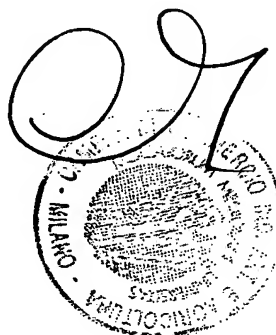
della sezione di separazione è posto un filtro per
l'abbattimento del liquido trascinato.

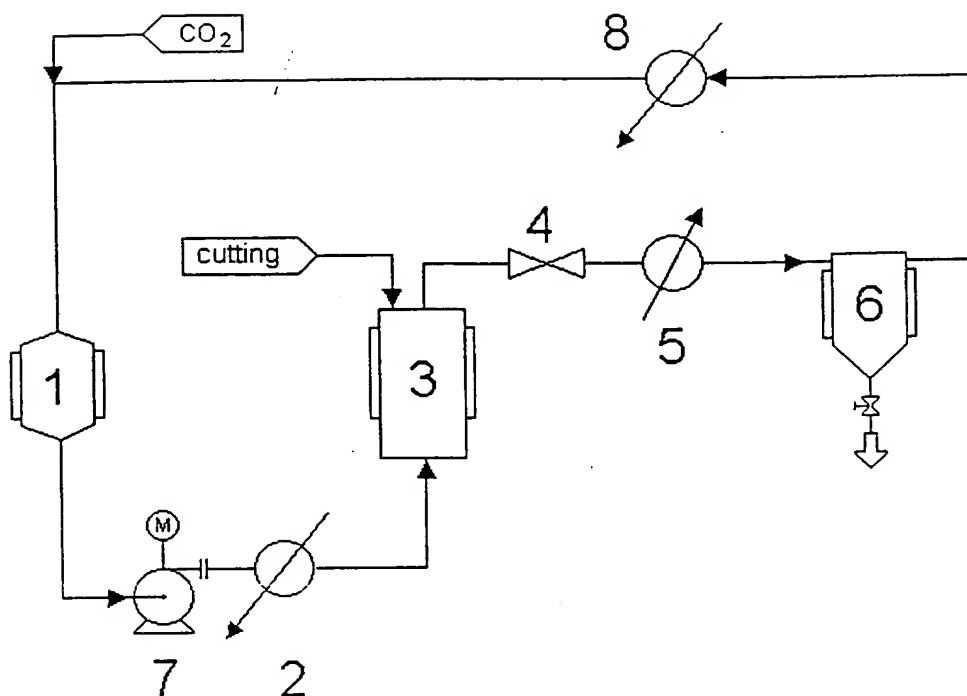
Milano, 20 DIC. 2002

SBC

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

Giambattista Cavaliere

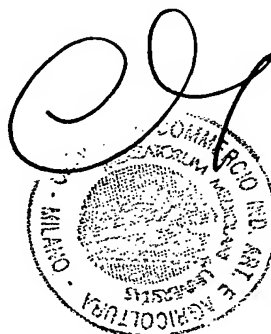




MI 2002 A 0 02 7 08

Figura

Giancarlo Lavel





22850

703-413-3000

SERIAL NO.: 10/736, 743

FILING DATE: December 17, 2003